

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-170763

(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl.

C07D405/06
A01N 43/50
A01N 43/56
A01N 43/647

(21)Application number : 04-147227

(71)Applicant : SANKYO CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1992

(72)Inventor : TAKESHIBA HIDEO
SATO KAZUO
KAJINO HISAYOSHI
OTA HIROSHI

(30)Priority

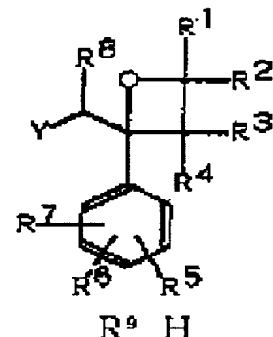
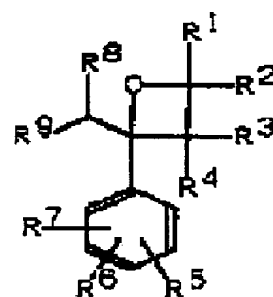
Priority number : 03137904 Priority date : 10.06.1991 Priority country : JP

(54) 2-SUBSTITUTED OXETANE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound having excellent antifungal activity and agricultural germicidal activity.

CONSTITUTION: A compound expressed by formula I [R1 to R4 and R8 are H or lower alkyl; R2 and R3 together form cyclopentane or cyclohexane ring; R5 to R7 are H, halogen or (halogen-substituted)lower alkoxy; R9 is heterocyclic ring containing 1-3 N atoms, (except 1H-1,2,4-triazole), etc.], e.g. (2R*, 3S*, 4R*)-2-(4-chlorophenyl)-3,4-dimethyl-2-[(1-pyrazolyl)methyl] oxetane. Furthermore, the compound expressed by formula I is obtained by reacting a compound expressed by formula II (Y is halogen, etc.) with a compound expressed by formula III in the presence of a base such as sodium carbonate in a solvent such as hexane.



R⁹ H

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-170763

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 405/06	2 3 1	8829-4C		
A 0 1 N 43/50		B 8930-4H		
43/56		B 8930-4H		
43/647		8930-4H		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 24 頁)

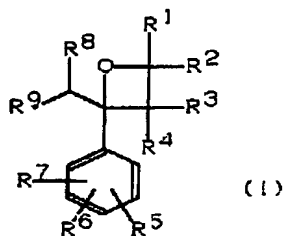
(21)出願番号	特願平4-147227	(71)出願人	000001856 三共株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目5番1号
(22)出願日	平成4年(1992)6月8日	(72)発明者	竹柴 英雄 滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会 社内
(31)優先権主張番号	特願平3-137904	(72)発明者	佐藤 一雄 滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会 社内
(32)優先日	平3(1991)6月10日	(72)発明者	梶野 久喜 滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会 社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 大野 彰夫 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 2-置換オキセタン誘導体

(57)【要約】

【構成】一般式 (I)

【化13】



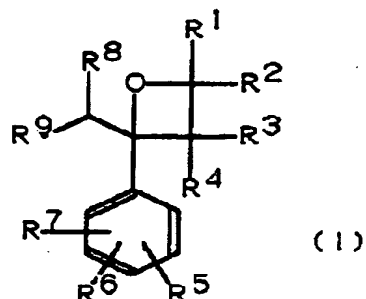
[R¹、R²、R³、R⁴、R⁸ は水素原子等を、R⁵、R⁶、R⁷ は水素原子ハロゲン原子等を、R⁹ はイミダゾール基等を示す。] で表わされる化合物及びその塩。

【効果】優れた抗真菌活性及び農業用殺菌活性を有する新規なオキセタン誘導体及びその製造方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

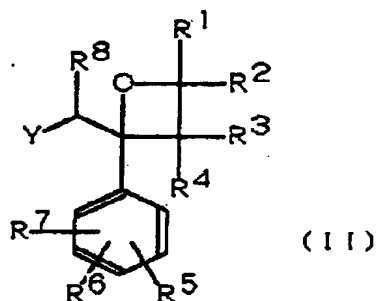
【化1】



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^8 は同一又は異なって、水素原子又は低級アルキル基を示し、 R^2 と R^3 は一緒になってそれらの結合する炭素原子と共にシクロペンタン環又はシクロヘキサン環を形成してもよく、 R^5 、 R^6 及び R^7 は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルキル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルコキシ基を示し、 R^9 は、窒素原子を1乃至3個含有する5乃至6員複素環基（ただし、1H-1,2,4- トリアゾール基を除き、又当該複素環基は、1乃至3個の同一又は異なったハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基で置換されていてもよい。）を示す。〕で表わされる化合物及びその塩。

【請求項2】 一般式 (II)

【化2】



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^8 は同一又は異なって、水素原子又は低級アルキル基を示し、 R^2 と R^3 は一緒になってそれらの結合する炭素原子と共にシクロペンタン環又はシクロヘキサン環を形成してもよく、 R^5 、 R^6 及び R^7 は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルキル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルコキシ基を示し、Yはハロゲン原子、低級アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を示す。 R^9 は、窒素原子を1乃至3個含有する5乃至6員複素環基（ただし、1H-1,2,4- トリアゾール基を除き、又当該複素環基は、1乃至3個の同一又は異なったハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基で置換されていてもよい。）を示す。〕で表わされる化合物

と、一般式 (III)

【化3】 R^9 H

〔式中、 R^9 は、窒素原子を1乃至3個含有する5乃至6員複素環基（ただし、1H-1,2,4- トリアゾール基を除き、又当該複素環基は、1乃至3個の同一又は異なったハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基で置換されていてもよい。）を示す。〕で表わされる化合物又はその塩を、塩基の存在下又は非存在下反応することを特徴とする請求項1に記載の化合物の製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の化合物を有効成分として含有する農業用殺菌剤組成物及び抗菌剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の目的】 本発明の目的は、優れた抗真菌活性及び農業用殺菌活性を有する新規なオキセタン誘導体及びその製造方法を提供することにある。

【0002】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた抗真菌活性及び農業用殺菌活性を有する新規なオキセタン誘導体及びその製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】 農業用殺菌活性及び抗真菌活性を有するトリアゾール系化合物は多種知られているが、トリアゾール環以外の複素環基を有しかつオキセタン環を有する化合物はこれまで知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者等は、トリアゾール環以外の複素環骨格を有する誘導体の合成とその生理活性について永年に亘り鋭意研究を行なった結果、オキセタン骨格を有する新規な含窒素複素環系化合物が優れた農業用殺菌活性及び抗真菌活性を有することを見出し、本発明を完成した。

【0005】

【発明の構成】

【0006】

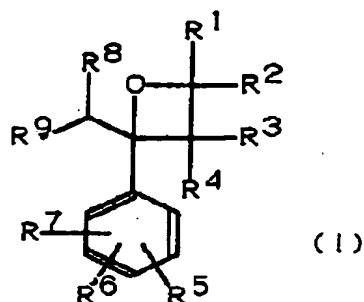
【課題を解決するための手段】 本発明は、新規なオキセタン誘導体若しくはその塩、それらの製造法並びにそれらを有効成分とする農業用殺菌剤及び抗真菌剤よりなる。

【0007】 詳しくは、オキセタン環2位が、窒素原子を1乃至3個含有する5乃至6員複素環基が結合した低級アルキル基で置換された化合物又はその塩、それらの製造法及びそれらを有効成分とする農業用殺菌剤及び抗真菌剤よりなる。

【0008】 更に詳しくは、本発明は、一般式 (I)

【0009】

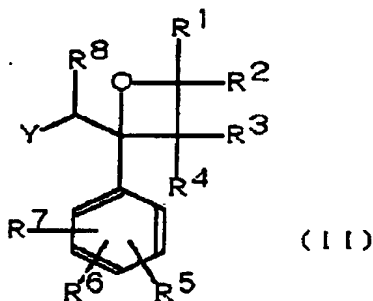
【化4】



【0010】〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^8 は同一又は異なって、水素原子又は低級アルキル基を示し、 R^2 と R^3 は一緒になってそれらの結合する炭素原子と共にシクロペンタン環又はシクロヘキサン環を形成してもよく、 R^5 、 R^6 及び R^7 は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルキル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルコキシ基を示し、 R^9 は、窒素原子を1乃至3個含有する5乃至6員複素環基（ただし、1H-1,2,4-トリアゾール基を除き、又当該複素環基は、1乃至3個の同一又は異なったハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基で置換されていてもよい。）を示す。〕で表わされる化合物及びその塩、一般式（I）

【0011】

【化5】



【0012】〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は前記と同意義を示し、Yはハロゲン原子、低級アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を示す。〕で表わされる化合物と、一般式（II）

【0013】

【化6】 R^9 H

〔式中、 R^9 は、前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物又はその塩を、塩基の存在下又は非存在下反応することを特徴とする一般式（I）で表わされる化合物を製造する方法並びに一般式（I）で表わされる化合物を有効成分として含有する農業用殺菌剤組成物及び抗菌剤組成物よりなる。

【0014】上記において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 の定義における「低級アルキル」とは、例えばメチル、エチル、n-プロピル、

イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、2-メチルブチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、4-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-メチルペンチル、1-メチルペンチル、3,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、2-エチルブチルのような炭素数1乃至6個の直鎖又は分枝鎖アルキル基であり、好適には炭素数1乃至4個の直鎖又は分枝鎖アルキル基である。

【0015】上記において、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^9 の定義における「低級アルコキシ」とは、前記「低級アルキル」が酸素原子と結合した基を示す。

【0016】上記において R^5 、 R^6 及び R^7 の定義における「ハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルキル」とは、前記「低級アルキル」に前記「ハロゲン原子」が1乃至3個置換した基であり、例えばフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ブロモメチル、ヨードメチル、フルオロエチル、ジフルオロエチル、トリフルオロエチル、クロロエチル、ジクロロエチル、トリクロロエチルの様な基であり、好適には、例えば、フルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチルのようなフッ素原子又は塩素原子が1乃至3個置換したメチル基である。

【0017】上記において R^5 、 R^6 及び R^7 の定義における「ハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルコキシ」とは、前記「ハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルキル」が酸素原子と結合した基である。

【0018】上記において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 及び Y の定義における「ハロゲン原子」とは、弗素原子、塩素原子、臭素原子又は沃素原子を示し、好適には弗素原子又は塩素原子を示す。

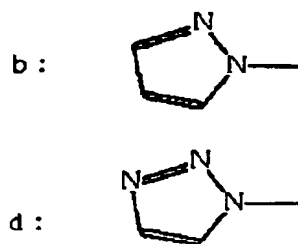
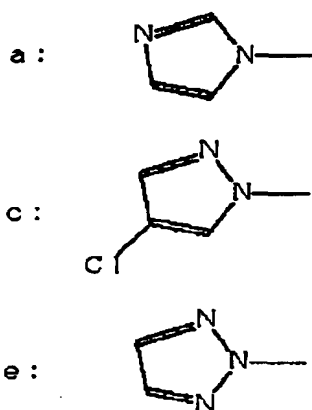
【0019】上記において、 R^9 の定義における「窒素原子を1乃至3個含有する5乃至6員複素環基」とは、例えばピロリル、アゼピニル、ピラゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニルのような芳香族複素環基及びピロリジニル、ピロリニル、イミダゾリジニル、イミダゾリニル、ピラゾリジニル、ピラゾリニル、ピペリジル、ピペラジニルのようなこれらの基に対応する、部分若しくは完全還元型の基であり、好適には、窒素原子を1又は2個含む5員複素環基である。

【0020】上記において、Yの定義における「低級アルキルスルホニルオキシ」とは、前記「低級アルキル」が SO_2 O基の硫黄原子と結合した基である。

【0021】上記において、Yの定義における「アリールスルホニルオキシ」とは、「アリール」が SO_2 O基の硫黄原子と結合した基であり、この場合「アリール」とは、例えばフェニル、インデニル、ナフチル、フェナ

ンスレニル、アントラセニルのような炭素数5乃至14個の芳香族炭化水素基であり、好適にはフェニル基である。なお、「アリール」には1乃至3個の同一又は異なった前記「ハロゲン原子」、前記「低級アルキル」、前記「低級アルコキシ」が置換していてもよい。

【0022】以下に、本発明の化合物を具体的に例示す

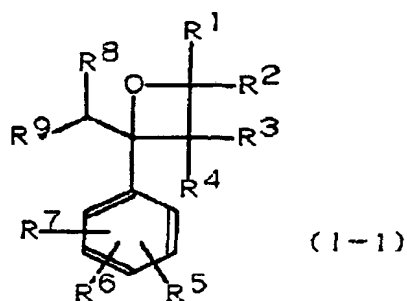


【0025】

【表1】

【0026】

【化8】



【0027】

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵ , R ⁶ , R ⁷	R ⁸	R ⁹
1-1	H	H	H	H	4-Cl	H	a
1-2	Me	H	H	H	4-Cl	H	a
1-3	Me	Me	H	H	4-Cl	H	a
1-4	Me	Et	H	H	4-Cl	H	a
1-5	Me	H	Me	H	4-Cl	H	a
1-6	Me	H	Et	H	4-Cl	H	a
1-7	Et	Me	H	H	4-Cl	H	a
1-8	Et	Et	H	H	4-Cl	H	a
1-9	Et	H	H	H	4-Cl	H	a
1-10	H	H	Me	H	4-Cl	H	a
1-11	H	H	Me	Me	4-Cl	H	a
1-12	H	H	Me	Et	4-Cl	H	a
1-13	H	H	Et	H	4-Cl	H	a
1-14	H	H	Et	Et	4-Cl	H	a
1-15	Et	H	Me	H	4-Cl	H	a
1-16	Et	H	Et	H	4-Cl	H	a

1-17	Et	H	n-Pr	H	4-Cl	H	a
1-18	Et	H	i-Pr	H	4-Cl	H	a
1-19	n-Pr	H	H	H	4-Cl	H	a
1-20	n-Pr	H	Me	H	4-Cl	H	a
1-21	n-Pr	H	Et	H	4-Cl	H	a
1-22	n-Pr	H	n-Pr	H	4-Cl	H	a
1-23	n-Pr	H	i-Pr	H	4-Cl	H	a
1-24	i-Pr	H	H	H	4-Cl	H	a
1-25	i-Pr	H	Me	H	4-Cl	H	a
1-26	i-Pr	H	Et	H	4-Cl	H	a
1-27	i-Pr	H	n-Pr	H	4-Cl	H	a
1-28	i-Pr	H	i-Pr	H	4-Cl	H	a
1-29	H	H	H	H	4-Cl	H	b
1-30	Me	H	H	H	4-Cl	H	b
1-31	Me	Me	H	H	4-Cl	H	b
1-32	Me	Et	H	H	4-Cl	H	b
1-33	Me	H	Me	H	4-Cl	H	b
1-34	Me	H	Et	H	4-Cl	H	b
1-35	Et	Me	H	H	4-Cl	H	b
1-36	Et	Et	H	H	4-Cl	H	b
1-37	Et	H	H	H	4-Cl	H	b
1-38	H	H	Me	H	4-Cl	H	b
1-39	H	H	Me	Me	4-Cl	H	b
1-40	H	H	Me	Et	4-Cl	H	b
1-41	H	H	Et	H	4-Cl	H	b
1-42	H	H	Et	Et	4-Cl	H	b
1-43	Et	H	Me	H	4-Cl	H	b
1-44	Et	H	Et	H	4-Cl	H	b
1-45	Et	H	n-Pr	H	4-Cl	H	b
1-46	Et	H	i-Pr	H	4-Cl	H	b
1-47	n-Pr	H	H	H	4-Cl	H	b
1-48	n-Pr	H	Me	H	4-Cl	H	b
1-49	n-Pr	H	Et	H	4-Cl	H	b
1-50	n-Pr	H	n-Pr	H	4-Cl	H	b
1-51	n-Pr	H	i-Pr	H	4-Cl	H	b
1-52	i-Pr	H	H	H	4-Cl	H	b
1-53	i-Pr	H	Me	H	4-Cl	H	b
1-54	i-Pr	H	Et	H	4-Cl	H	b
1-55	i-Pr	H	n-Pr	H	4-Cl	H	b
1-56	i-Pr	H	i-Pr	H	4-Cl	H	b
1-57	H	H	H	H	4-Cl	H	c
1-58	Me	H	H	H	4-Cl	H	c
1-59	Me	Me	H	H	4-Cl	H	c
1-60	Me	Et	H	H	4-Cl	H	c
1-61	Me	H	Me	H	4-Cl	H	c
1-62	Me	H	Et	H	4-Cl	H	c
1-63	Et	Me	H	H	4-Cl	H	c
1-64	Et	Et	H	H	4-Cl	H	c
1-65	Et	H	H	H	4-Cl	H	c
1-66	H	H	Me	H	4-Cl	H	c

1-67	H	H	Me	Me	4-Cl	H	c
1-68	H	H	Me	Et	4-Cl	H	c
1-69	H	H	Et	H	4-Cl	H	c
1-70	H	H	Et	Et	4-Cl	H	c
1-71	Et	H	Me	H	4-Cl	H	c
1-72	Et	H	Et	H	4-Cl	H	c
1-73	Et	H	n-Pr	H	4-Cl	H	c
1-74	Et	H	i-Pr	H	4-Cl	H	c
1-75	n-Pr	H	H	H	4-Cl	H	c
1-76	n-Pr	H	Me	H	4-Cl	H	c
1-77	n-Pr	H	Et	H	4-Cl	H	c
1-78	n-Pr	H	n-Pr	H	4-Cl	H	c
1-79	n-Pr	H	i-Pr	H	4-Cl	H	c
1-80	i-Pr	H	H	H	4-Cl	H	c
1-81	i-Pr	H	Me	H	4-Cl	H	c
1-82	i-Pr	H	Et	H	4-Cl	H	c
1-83	i-Pr	H	n-Pr	H	4-Cl	H	c
1-84	i-Pr	H	i-Pr	H	4-Cl	H	c
1-85	H	H	H	H	4-Cl	H	d
1-86	Me	H	H	H	4-Cl	H	d
1-87	Me	Me	H	H	4-Cl	H	d
1-88	Me	Et	H	H	4-Cl	H	d
1-89	Me	H	Me	H	4-Cl	H	d
1-90	Me	H	Et	H	4-Cl	H	d
1-91	Et	Me	H	H	4-Cl	H	d
1-92	Et	Et	H	H	4-Cl	H	d
1-93	Et	H	H	H	4-Cl	H	d
1-94	H	H	Me	H	4-Cl	H	d
1-95	H	H	Me	Me	4-Cl	H	d
1-96	H	H	Me	Et	4-Cl	H	d
1-97	H	H	Et	H	4-Cl	H	d
1-98	H	H	Et	Et	4-Cl	H	d
1-99	Et	H	Me	H	4-Cl	H	d
1-100	Et	H	Et	H	4-Cl	H	d
1-101	Et	H	n-Pr	H	4-Cl	H	d
1-102	Et	H	i-Pr	H	4-Cl	H	d
1-103	n-Pr	H	H	H	4-Cl	H	d
1-104	n-Pr	H	Me	H	4-Cl	H	d
1-105	n-Pr	H	Et	H	4-Cl	H	d
1-106	n-Pr	H	n-Pr	H	4-Cl	H	d
1-107	n-Pr	H	i-Pr	H	4-Cl	H	d
1-108	i-Pr	H	H	H	4-Cl	H	d
1-109	i-Pr	H	Me	H	4-Cl	H	d
1-110	i-Pr	H	Et	H	4-Cl	H	d
1-111	i-Pr	H	n-Pr	H	4-Cl	H	d
1-112	i-Pr	H	i-Pr	H	4-Cl	H	e
1-113	H	H	H	H	4-Cl	H	e
1-114	Me	H	H	H	4-Cl	H	e
1-115	Me	Me	H	H	4-Cl	H	e
1-116	Me	Et	H	H	4-Cl	H	e

1-117	Me	H	Me	H	4-Cl	H	e
1-118	Me	H	Et	H	4-Cl	H	e
1-119	Et	Me	H	H	4-Cl	H	e
1-120	Et	Et	H	H	4-Cl	H	e
1-121	Et	H	H	H	4-Cl	H	e
1-122	H	H	Me	H	4-Cl	H	e
1-123	H	H	Me	Me	4-Cl	H	e
1-124	H	H	Me	Et	4-Cl	H	e
1-125	H	H	Et	H	4-Cl	H	e
1-126	H	H	Et	Et	4-Cl	H	e
1-127	Et	H	Me	H	4-Cl	H	e
1-128	Et	H	Et	H	4-Cl	H	e
1-129	Et	H	n-Pr	H	4-Cl	H	e
1-130	Et	H	i-Pr	H	4-Cl	H	e
1-131	n-Pr	H	H	H	4-Cl	H	e
1-132	n-Pr	H	Me	H	4-Cl	H	e
1-133	n-Pr	H	Et	H	4-Cl	H	e
1-134	n-Pr	H	n-Pr	H	4-Cl	H	e
1-135	n-Pr	H	i-Pr	H	4-Cl	H	e
1-136	i-Pr	H	H	H	4-Cl	H	e
1-137	i-Pr	H	Me	H	4-Cl	H	e
1-138	i-Pr	H	Et	H	4-Cl	H	e
1-139	i-Pr	H	n-Pr	H	4-Cl	H	e
1-140	i-Pr	H	i-Pr	H	4-Cl	H	e
1-141	H	H	H	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-142	Me	H	H	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-143	Me	Me	H	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-144	Me	Et	H	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-145	Me	H	Me	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-146	Me	H	Et	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-147	Et	Me	H	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-148	Et	Et	H	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-149	Et	H	H	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-150	H	H	Me	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-151	H	H	Me	Me	2,4-Cl ₂	H	a
1-152	H	H	Me	Et	2,4-Cl ₂	H	a
1-153	H	H	Et	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-154	H	H	Et	Et	2,4-Cl ₂	H	a
1-155	Et	H	Me	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-156	Et	H	Et	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-157	Et	H	n-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-158	Et	H	i-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-159	n-Pr	H	H	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-160	n-Pr	H	Me	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-161	n-Pr	H	Et	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-162	n-Pr	H	n-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-163	n-Pr	H	i-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-164	i-Pr	H	H	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-165	i-Pr	H	Me	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-166	i-Pr	H	Et	H	2,4-Cl ₂	H	a

1-167	i-Pr	H	n-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-168	i-Pr	H	i-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	a
1-169	H	H	H	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-170	Me	H	H	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-171	Me	Me	H	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-172	Me	Et	H	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-173	Me	H	Me	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-174	Me	H	Et	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-175	Et	Me	H	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-176	Et	Et	H	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-177	Et	H	H	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-178	H	H	Me	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-179	H	H	Me	Me	2,4-Cl ₂	H	d
1-180	H	H	Me	Et	2,4-Cl ₂	H	d
1-181	H	H	Et	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-182	H	H	Et	Et	2,4-Cl ₂	H	d
1-183	Et	H	Me	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-184	Et	H	Et	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-185	Et	H	n-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-186	Et	H	i-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-187	n-Pr	H	H	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-188	n-Pr	H	Me	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-189	n-Pr	H	Et	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-190	n-Pr	H	n-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-191	n-Pr	H	i-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-192	i-Pr	H	H	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-193	i-Pr	H	Me	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-194	i-Pr	H	Et	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-195	i-Pr	H	n-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-196	i-Pr	H	i-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-197	H	H	H	H	4-F	H	a
1-198	Me	H	H	H	4-F	H	a
1-199	Me	Me	H	H	4-F	H	a
1-200	Me	Et	H	H	4-F	H	a
1-201	Me	H	Me	H	4-F	H	a
1-202	Me	H	Et	H	4-F	H	a
1-203	Et	Me	H	H	4-F	H	a
1-204	Et	Et	H	H	4-F	H	a
1-205	Et	H	H	H	4-F	H	a
1-206	H	H	Me	H	4-F	H	a
1-207	H	H	Me	Me	4-F	H	a
1-208	H	H	Me	Et	4-F	H	a
1-209	H	H	Et	H	4-F	H	a
1-210	H	H	Et	Et	4-F	H	a
1-211	Et	H	Me	H	4-F	H	a
1-212	Et	H	Et	H	4-F	H	a
1-213	Et	H	n-Pr	H	4-F	H	a
1-214	Et	H	i-Pr	H	4-F	H	a
1-215	n-Pr	H	H	H	4-F	H	a
1-216	n-Pr	H	Me	H	4-F	H	a

1-217	n-Pr	H	Et	H	4-F	H	a
1-218	n-Pr	H	n-Pr	H	4-F	H	a
1-219	n-Pr	H	i-Pr	H	4-F	H	a
1-220	i-Pr	H	H	H	4-F	H	a
1-221	i-Pr	H	Me	H	4-F	H	a
1-222	i-Pr	H	Et	H	4-F	H	a
1-223	i-Pr	H	n-Pr	H	4-F	H	a
1-224	i-Pr	H	i-Pr	H	4-F	H	a
1-225	H	H	H	H	4-F	H	d
1-226	Me	H	H	H	4-F	H	d
1-227	Me	Me	H	H	4-F	H	d
1-228	Me	Et	H	H	4-F	H	d
1-229	Me	H	Me	H	4-F	H	d
1-230	Me	H	Et	H	4-F	H	d
1-231	Et	Me	H	H	4-F	H	d
1-232	Et	Et	H	H	4-F	H	d
1-233	Et	H	H	H	4-F	H	d
1-234	H	H	Me	H	4-F	H	d
1-235	H	H	Me	Me	4-F	H	d
1-236	H	H	Me	Et	4-F	H	d
1-237	H	H	Et	H	4-F	H	d
1-238	H	H	Et	Et	4-F	H	d
1-239	Et	H	Me	H	4-F	H	d
1-240	Et	H	Et	H	4-F	H	d
1-241	Et	H	n-Pr	H	4-F	H	d
1-242	Et	H	i-Pr	H	4-F	H	d
1-243	n-Pr	H	H	H	4-F	H	d
1-244	n-Pr	H	Me	H	4-F	H	d
1-245	n-Pr	H	Et	H	4-F	H	d
1-246	n-Pr	H	n-Pr	H	4-F	H	d
1-247	n-Pr	H	i-Pr	H	4-F	H	d
1-248	i-Pr	H	H	H	4-F	H	d
1-249	i-Pr	H	Me	H	4-F	H	d
1-250	i-Pr	H	Et	H	4-F	H	d
1-251	i-Pr	H	n-Pr	H	4-F	H	d
1-252	i-Pr	H	i-Pr	H	4-F	H	d
1-253	H	H	H	H	4-F	H	a
1-254	Me	H	H	H	2,4-F ₂	H	a
1-255	Me	Me	H	H	2,4-F ₂	H	a
1-256	Me	Et	H	H	2,4-F ₂	H	a
1-257	Me	H	Me	H	2,4-F ₂	H	a
1-258	Me	H	Et	H	2,4-F ₂	H	a
1-259	Et	Me	H	H	2,4-F ₂	H	a
1-260	Et	Et	H	H	2,4-F ₂	H	a
1-261	Et	H	H	H	2,4-F ₂	H	a
1-262	H	H	Me	H	2,4-F ₂	H	a
1-263	H	H	Me	Me	2,4-F ₂	H	a
1-264	H	H	Me	Et	2,4-F ₂	H	a
1-265	H	H	Et	H	2,4-F ₂	H	a
1-266	H	H	Et	Et	2,4-F ₂	H	a

1-267	Et	H	Me	H	2,4-F ₂	H	a
1-268	Et	H	Et	H	2,4-F ₂	H	a
1-269	Et	H	n-Pr	H	2,4-F ₂	H	a
1-270	Et	H	i-Pr	H	2,4-F ₂	H	a
1-271	n-Pr	H	H	H	2,4-F ₂	H	a
1-272	n-Pr	H	Me	H	2,4-F ₂	H	a
1-273	n-Pr	H	Et	H	2,4-F ₂	H	a
1-274	n-Pr	H	n-Pr	H	2,4-F ₂	H	a
1-275	n-Pr	H	i-Pr	H	2,4-F ₂	H	a
1-276	i-Pr	H	H	H	2,4-F ₂	H	a
1-277	i-Pr	H	Me	H	2,4-F ₂	H	a
1-278	i-Pr	H	Et	H	2,4-F ₂	H	a
1-279	i-Pr	H	n-Pr	H	2,4-F ₂	H	a
1-280	i-Pr	H	i-Pr	H	2,4-F ₂	H	a
1-281	H	H	H	H	2,4-F ₂	H	d
1-282	Me	H	H	H	2,4-F ₂	H	d
1-283	Me	Me	H	H	2,4-F ₂	H	d
1-284	Me	Et	H	H	2,4-F ₂	H	d
1-285	Me	H	Me	H	2,4-F ₂	H	d
1-286	Me	H	Et	H	2,4-F ₂	H	d
1-287	Et	Me	H	H	2,4-F ₂	H	d
1-288	Et	Et	H	H	2,4-F ₂	H	d
1-289	Et	H	H	H	2,4-F ₂	H	d
1-290	H	H	Me	H	2,4-F ₂	H	d
1-291	H	H	Me	Me	2,4-F ₂	H	d
1-292	H	H	Me	Et	2,4-F ₂	H	d
1-293	H	H	Et	H	2,4-F ₂	H	d
1-294	H	H	Et	Et	2,4-F ₂	H	d
1-295	Et	H	Me	H	2,4-F ₂	H	d
1-296	Et	H	Et	H	2,4-F ₂	H	d
1-297	Et	H	n-Pr	H	2,4-F ₂	H	d
1-298	Et	H	i-Pr	H	2,4-F ₂	H	d
1-299	n-Pr	H	H	H	2,4-F ₂	H	d
1-300	n-Pr	H	Me	H	2,4-F ₂	H	d
1-301	n-Pr	H	Et	H	2,4-F ₂	H	d
1-302	n-Pr	H	n-Pr	H	2,4-F ₂	H	d
1-303	n-Pr	H	i-Pr	H	2,4-F ₂	H	d
1-304	i-Pr	H	H	H	2,4-F ₂	H	d
1-305	i-Pr	H	Me	H	2,4-F ₂	H	d
1-306	i-Pr	H	Et	H	2,4-F ₂	H	d
1-307	i-Pr	H	n-Pr	H	2,4-F ₂	H	d
1-308	i-Pr	H	i-Pr	H	2,4-F ₂	H	d
1-309	H	H	H	H	4-CF ₃	H	a
1-310	Me	H	H	H	4-CF ₃	H	a
1-311	Me	Me	H	H	4-CF ₃	H	a
1-312	Me	Et	H	H	4-CF ₃	H	a
1-313	Me	H	Me	H	4-CF ₃	H	a
1-314	Me	H	Et	H	4-CF ₃	H	a
1-315	Et	Me	H	H	4-CF ₃	H	a
1-316	Et	Et	H	H	4-CF ₃	H	a

1-317	Et	H	H	H	4-CF ₃	H	a
1-318	H	H	Me	H	4-CF ₃	H	a
1-319	H	H	Me	Me	4-CF ₃	H	a
1-320	H	H	Me	Et	4-CF ₃	H	a
1-321	H	H	Et	H	4-CF ₃	H	a
1-322	H	H	Et	Et	4-CF ₃	H	a
1-323	Et	H	Me	H	4-CF ₃	H	a
1-324	Et	H	Et	H	4-CF ₃	H	a
1-325	Et	H	n-Pr	H	4-CF ₃	H	a
1-326	Et	H	i-Pr	H	4-CF ₃	H	a
1-327	n-Pr	H	H	H	4-CF ₃	H	a
1-328	n-Pr	H	Me	H	4-CF ₃	H	a
1-329	n-Pr	H	Et	H	4-CF ₃	H	a
1-330	n-Pr	H	n-Pr	H	4-CF ₃	H	a
1-331	n-Pr	H	i-Pr	H	4-CF ₃	H	a
1-332	i-Pr	H	H	H	4-CF ₃	H	a
1-333	i-Pr	H	Me	H	4-CF ₃	H	a
1-334	i-Pr	H	Et	H	4-CF ₃	H	a
1-335	i-Pr	H	n-Pr	H	4-CF ₃	H	a
1-336	i-Pr	H	i-Pr	H	4-CF ₃	H	a
1-337	H	H	H	H	4-CF ₃	H	d
1-338	Me	H	H	H	4-CF ₃	H	d
1-339	Me	Me	H	H	4-CF ₃	H	d
1-340	Me	Et	H	H	4-CF ₃	H	d
1-341	Me	H	Me	H	4-CF ₃	H	d
1-342	Me	H	Et	H	4-CF ₃	H	d
1-343	Et	Me	H	H	4-CF ₃	H	d
1-344	Et	Et	H	H	4-CF ₃	H	d
1-345	Et	H	H	H	4-CF ₃	H	d
1-346	H	H	Me	H	4-CF ₃	H	d
1-347	H	H	Me	Me	4-CF ₃	H	d
1-348	H	H	Me	Et	4-CF ₃	H	d
1-349	H	H	Et	H	4-CF ₃	H	d
1-350	H	H	Et	Et	4-CF ₃	H	d
1-351	Et	H	Me	H	4-CF ₃	H	d
1-352	Et	H	Et	H	4-CF ₃	H	d
1-353	Et	H	n-Pr	H	4-CF ₃	H	d
1-354	Et	H	i-Pr	H	4-CF ₃	H	d
1-355	n-Pr	H	H	H	4-CF ₃	H	d
1-356	n-Pr	H	Me	H	4-CF ₃	H	d
1-357	n-Pr	H	Et	H	4-CF ₃	H	d
1-358	n-Pr	H	n-Pr	H	4-CF ₃	H	d
1-359	n-Pr	H	i-Pr	H	4-CF ₃	H	d
1-360	i-Pr	H	H	H	4-CF ₃	H	d
1-361	i-Pr	H	Me	H	4-CF ₃	H	d
1-362	i-Pr	H	Et	H	4-CF ₃	H	d
1-363	i-Pr	H	n-Pr	H	4-CF ₃	H	d
1-364	i-Pr	H	i-Pr	H	4-CF ₃	H	d
1-365	H	H	H	H	4-OCF ₃	H	a
1-366	Me	H	H	H	4-OCF ₃	H	a

1-367	Me	Me	H	H	4-OCF ₃	H	a
1-368	Me	Et	H	H	4-OCF ₃	H	a
1-369	Me	H	Me	H	4-OCF ₃	H	a
1-370	Me	H	Et	H	4-OCF ₃	H	a
1-371	Et	Me	H	H	4-OCF ₃	H	a
1-372	Et	Et	H	H	4-OCF ₃	H	a
1-373	Et	H	H	H	4-OCF ₃	H	a
1-374	H	H	Me	H	4-OCF ₃	H	a
1-375	H	H	Me	Me	4-OCF ₃	H	a
1-376	H	H	Me	Et	4-OCF ₃	H	a
1-377	H	H	Et	H	4-OCF ₃	H	a
1-378	H	H	Et	Et	4-OCF ₃	H	a
1-379	Et	H	Me	H	4-OCF ₃	H	a
1-380	Et	H	Et	H	4-OCF ₃	H	a
1-381	Et	H	n-Pr	H	4-OCF ₃	H	a
1-382	Et	H	i-Pr	H	4-OCF ₃	H	a
1-383	n-Pr	H	H	H	4-OCF ₃	H	a
1-384	n-Pr	H	Me	H	4-OCF ₃	H	a
1-385	n-Pr	H	Et	H	4-OCF ₃	H	a
1-386	n-Pr	H	n-Pr	H	4-OCF ₃	H	a
1-387	n-Pr	H	i-Pr	H	4-OCF ₃	H	a
1-388	i-Pr	H	H	H	4-OCF ₃	H	a
1-389	i-Pr	H	Me	H	4-OCF ₃	H	a
1-390	i-Pr	H	Et	H	4-OCF ₃	H	a
1-391	i-Pr	H	n-Pr	H	4-OCF ₃	H	a
1-392	i-Pr	H	i-Pr	H	4-OCF ₃	H	a
1-393	H	H	H	H	4-OCF ₃	H	d
1-394	Me	H	H	H	4-OCF ₃	H	d
1-395	Me	Me	H	H	4-OCF ₃	H	d
1-396	Me	Et	H	H	4-OCF ₃	H	d
1-397	Me	H	Me	H	4-OCF ₃	H	d
1-398	Me	H	Et	H	4-OCF ₃	H	d
1-399	Et	Me	H	H	4-OCF ₃	H	d
1-400	Et	Et	H	H	4-OCF ₃	H	d
1-401	Et	H	H	H	4-OCF ₃	H	d
1-402	H	H	Me	H	4-OCF ₃	H	d
1-403	H	H	Me	Me	4-OCF ₃	H	d
1-404	H	H	Me	Et	4-OCF ₃	H	d
1-405	H	H	Et	H	4-OCF ₃	H	d
1-406	H	H	Et	Et	4-OCF ₃	H	d
1-407	Et	H	Me	H	4-OCF ₃	H	d
1-408	Et	H	Et	H	4-OCF ₃	H	d
1-409	Et	H	n-Pr	H	4-OCF ₃	H	d
1-410	Et	H	i-Pr	H	4-OCF ₃	H	d
1-411	n-Pr	H	H	H	4-OCF ₃	H	d
1-412	n-Pr	H	Me	H	4-OCF ₃	H	d
1-413	n-Pr	H	Et	H	4-OCF ₃	H	d
1-414	n-Pr	H	n-Pr	H	4-OCF ₃	H	d
1-415	n-Pr	H	i-Pr	H	4-OCF ₃	H	d
1-416	i-Pr	H	H	H	2,4-F ₂	H	d

1-417	i-Pr	H	Me	H	4-OCF ₃	H	d
1-418	i-Pr	H	Et	H	4-CF ₃	H	d
1-419	i-Pr	H	n-Pr	H	4-Cl	H	d
1-420	i-Pr	H	i-Pr	H	2,4-Cl ₂	H	d
1-421	H	H	H	H	H	H	a
1-422	Me	H	H	H	H	H	a
1-423	Me	Me	H	H	H	H	a
1-424	Me	Et	H	H	H	H	a
1-425	Me	H	Me	H	H	H	a
1-426	Me	H	Et	H	H	H	a
1-427	Et	Me	H	H	H	H	a
1-428	Et	Et	H	H	H	H	a
1-429	Et	H	H	H	H	H	a
1-430	H	H	Me	H	H	H	a
1-431	H	H	Me	Me	H	H	a
1-432	H	H	Me	Et	H	H	a
1-433	H	H	Et	H	H	H	a
1-434	H	H	Et	Et	H	H	a
1-435	Et	H	Me	H	H	H	a
1-436	Et	H	Et	H	H	H	a
1-437	Et	H	n-Pr	H	H	H	a
1-438	Et	H	i-Pr	H	H	H	a
1-439	n-Pr	H	H	H	H	H	a
1-440	n-Pr	H	Me	H	H	H	a
1-441	n-Pr	H	Et	H	H	H	a
1-442	n-Pr	H	n-Pr	H	H	H	a
1-443	n-Pr	H	i-Pr	H	H	H	a
1-444	i-Pr	H	H	H	H	H	a
1-445	i-Pr	H	Me	H	H	H	a
1-446	i-Pr	H	Et	H	H	H	a
1-447	i-Pr	H	n-Pr	H	H	H	a
1-448	i-Pr	H	i-Pr	H	H	H	a
1-449	H	H	H	H	H	H	d
1-450	Me	H	H	H	H	H	d
1-451	Me	Me	H	H	H	H	d
1-452	Me	Et	H	H	H	H	d
1-453	Me	H	Me	H	H	H	d
1-454	Me	H	Et	H	H	H	d
1-455	Et	Me	H	H	H	H	d
1-456	Et	Et	H	H	H	H	d
1-457	Et	H	H	H	H	H	d
1-458	H	H	Me	H	H	H	d
1-459	H	H	Me	Me	H	H	d
1-460	H	H	Me	Et	H	H	d
1-461	H	H	Et	H	H	H	d
1-462	H	H	Et	Et	H	H	d
1-463	Et	H	Me	H	H	H	d
1-464	Et	H	Et	H	H	H	d
1-465	Et	H	n-Pr	H	H	H	d
1-466	Et	H	i-Pr	H	H	H	d

1-467	n-Pr	H	H	H	H	H	d
1-468	n-Pr	H	Me	H	H	H	d
1-469	n-Pr	H	Et	H	H	H	d
1-470	n-Pr	H	n-Pr	H	H	H	d
1-471	n-Pr	H	i-Pr	H	H	H	d
1-472	i-Pr	H	H	H	H	H	d
1-473	i-Pr	H	Me	H	H	H	d
1-474	i-Pr	H	Et	H	H	H	d
1-475	i-Pr	H	n-Pr	H	H	H	d
1-476	i-Pr	H	i-Pr	H	H	H	d
1-477	Me	Me	Me	Me	4-Cl	H	a
1-478	Me	Me	Me	Me	2,4-Cl ₂	H	a
1-479	Me	Me	Me	Me	4-F	H	a
1-480	Me	Me	Me	Me	2,4-F ₂	H	a
1-481	Me	Me	Me	Me	2-Cl,4-F	H	a
1-482	Me	Me	Me	Me	4-Cl,2-F	H	a
1-483	Me	Me	Me	Me	4-CF ₃	H	a
1-484	Me	Me	Me	Me	4-OCF ₃	H	a
1-485	Me	Me	Me	Me	H	H	a
1-486	Me	Me	Me	Me	4-CH ₃	H	a
1-487	Me	Me	Me	Me	4-OCH ₃	H	a
1-488	Me	Me	Me	Me	4-Cl	H	d
1-489	Me	Me	Me	Me	2,4-Cl ₂	H	d
1-490	Me	Me	Me	Me	4-F	H	d
1-491	Me	Me	Me	Me	2,4-F ₂	H	d
1-492	Me	Me	Me	Me	2-Cl,4-F	H	d
1-493	Me	Me	Me	Me	4-Cl,2-F	H	d
1-494	Me	Me	Me	Me	4-CF ₃	H	d
1-495	Me	Me	Me	Me	4-OCF ₃	H	d
1-496	Me	Me	Me	Me	H	H	d
1-497	Me	Me	Me	Me	4-CH ₃	H	d
1-498	Me	Me	Me	Me	4-OCH ₃	H	d
1-499	Me	Me	Me	Me	4-Cl	H	e
1-500	Me	Me	Me	Me	2,4-Cl ₂	H	e
1-501	Me	Me	Me	Me	4-F	H	e
1-502	Me	Me	Me	Me	2,4-F ₂	H	e
1-503	Me	Me	Me	Me	2-Cl,4-F	H	e
1-504	Me	Me	Me	Me	4-Cl,2-F	H	e
1-505	Me	Me	Me	Me	4-CF ₃	H	e
1-506	Me	Me	Me	Me	4-OCF ₃	H	e
1-507	Me	Me	Me	Me	H	H	e
1-508	Me	Me	Me	Me	4-CH ₃	H	e
1-509	Me	Me	Me	Me	4-OCH ₃	H	e

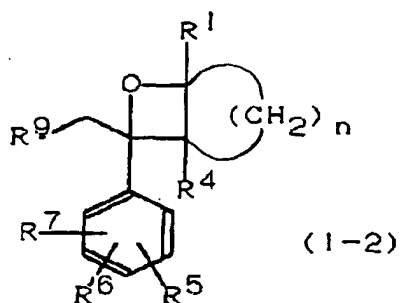
【0028】

【表2】

【0029】

【化9】

【0030】



化合物番号	R ¹	R ⁴	n	R ⁵ , R ⁶ , R ⁷	R ⁹
2-1	H	H	3	4-Cl	a
2-2	Me	H	3	4-Cl	a
2-3	Me	Me	3	4-Cl	a
2-4	H	Me	3	4-Cl	a
2-5	H	H	4	4-Cl	a
2-6	Me	H	4	4-Cl	a
2-7	Me	Me	4	4-Cl	a
2-8	H	Me	4	4-Cl	a
2-9	H	H	3	2,4-Cl ₂	a
2-10	Me	H	3	2,4-Cl ₂	a
2-11	Me	Me	3	2,4-Cl ₂	a
2-12	H	Me	3	2,4-Cl ₂	a
2-13	H	H	4	2,4-Cl ₂	a
2-14	Me	H	4	2,4-Cl ₂	a
2-15	Me	Me	4	2,4-Cl ₂	a
2-16	H	Me	4	2,4-Cl ₂	a
2-17	H	H	3	4-F	a
2-18	Me	H	3	4-F	a
2-19	Me	Me	3	4-F	a
2-20	H	Me	3	4-F	a
2-21	H	H	4	4-F	a
2-22	Me	H	4	4-F	a
2-23	Me	Me	4	4-F	a
2-24	H	Me	4	4-F	a
2-25	H	H	3	2,4-F ₂	a
2-26	Me	H	3	2,4-F ₂	a
2-27	Me	Me	3	2,4-F ₂	a
2-28	H	Me	3	2,4-F ₂	a
2-29	H	H	4	2,4-F ₂	a
2-30	Me	H	4	2,4-F ₂	a
2-31	Me	Me	4	2,4-F ₂	a
2-32	H	Me	4	2,4-F ₂	a
2-33	H	H	3	4-CF ₃	a
2-34	Me	H	3	4-CF ₃	a
2-35	Me	Me	3	4-CF ₃	a
2-36	H	Me	3	4-CF ₃	a
2-37	H	H	4	4-CF ₃	a
2-38	Me	H	4	4-CF ₃	a

2-39	Me	Me	4	4-CF ₃	a
2-40	H	Me	4	4-CF ₃	a
2-41	H	H	3	4-OCF ₃	a
2-42	Me	H	3	4-OCF ₃	a
2-43	Me	Me	3	4-OCF ₃	a
2-44	H	Me	3	4-OCF ₃	a
2-45	H	H	4	4-OCF ₃	a
2-46	Me	H	4	4-OCF ₃	a
2-47	Me	Me	4	4-OCF ₃	a
2-48	H	Me	4	4-OCF ₃	a
2-49	H	H	3	4-Cl	d
2-50	Me	H	3	4-Cl	d
2-51	Me	Me	3	4-Cl	d
2-52	H	Me	3	4-Cl	d
2-53	H	H	4	4-Cl	d
2-54	Me	H	4	4-Cl	d
2-55	Me	Me	4	4-Cl	d
2-56	H	Me	4	4-Cl	d
2-57	H	H	3	2,4-Cl ₂	d
2-58	Me	H	3	2,4-Cl ₂	d
2-59	Me	Me	3	2,4-Cl ₂	d
2-60	H	Me	3	2,4-Cl ₂	d
2-61	H	H	4	2,4-Cl ₂	d
2-62	Me	H	4	2,4-Cl ₂	d
2-63	Me	Me	4	2,4-Cl ₂	d
2-64	H	Me	4	2,4-Cl ₂	d
2-65	H	H	3	4-F	d
2-66	Me	H	3	4-F	d
2-67	Me	Me	3	4-F	d
2-68	H	Me	3	4-F	d
2-69	H	H	4	4-F	d
2-70	Me	H	4	4-F	d
2-71	Me	Me	4	4-F	d
2-72	H	Me	4	4-F	d
2-73	H	H	3	2,4-F ₂	d
2-74	Me	H	3	2,4-F ₂	d
2-75	Me	Me	3	2,4-F ₂	d
2-76	H	Me	3	2,4-F ₂	d
2-77	H	H	4	2,4-F ₂	d
2-78	Me	H	4	2,4-F ₂	d
2-79	Me	Me	4	2,4-F ₂	d
2-80	H	Me	4	2,4-F ₂	d
2-81	H	H	3	4-CF ₃	d
2-82	Me	H	3	4-CF ₃	d
2-83	Me	Me	3	4-CF ₃	d
2-84	H	Me	3	4-CF ₃	d
2-85	H	H	4	4-CF ₃	d
2-86	Me	H	4	4-CF ₃	d
2-87	Me	Me	4	4-CF ₃	d
2-88	H	Me	4	4-CF ₃	d

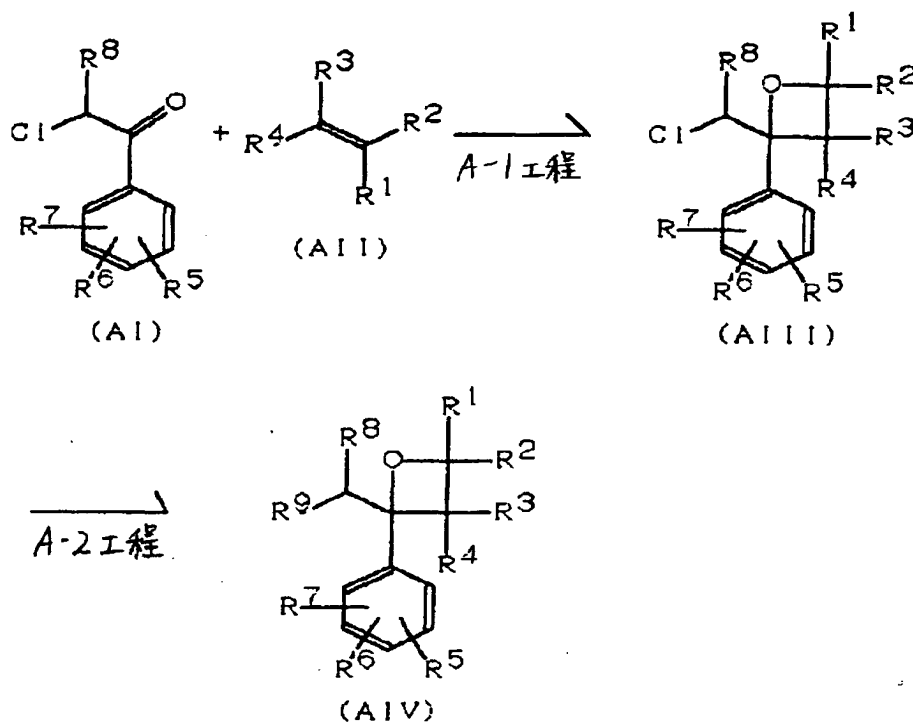
2-89	H	H	3	4-OCF ₃	d
2-90	Me	H	3	4-OCF ₃	d
2-91	Me	Me	3	4-OCF ₃	d
2-92	H	Me	3	4-OCF ₃	d
2-93	H	H	4	4-OCF ₃	d
2-94	Me	H	4	4-OCF ₃	d
2-95	Me	Me	4	4-OCF ₃	d
2-96	H	Me	4	4-OCF ₃	d

以下に本発明の化合物及びその中間体の製造方法を示す。

【0032】

【化10】

【0031】 (A法)



【0033】カルボニル化合物 (AI) とオレフィン化合物 (AII) とを、溶媒の存在下、光反応に付し、オキセタン化合物 (AIII) (一般式 (II) において Y が塩素原子の化合物) を製造する工程である。

【0034】反応は、佐藤及び田村、テトラヘドロン・レターズ、第25巻第1821頁乃至第1824頁(1984年) (T. Sato, K. Tamura Tetrahedron Letters, Vol. 25, 1821-1824 (1984)) に記載の方法に準じて行うことができる。

【0035】本反応には、最適な波長が存在する。

【0036】照射する最適光の波長は、原料であるカルボニル化合物とオレフィン化合物によって異なるが、おおむね280~600 nmの光が含まれるものならば光源に限定はないが、好適には300~400 nmであり、更に好適には350 nm前後である。280 nm以下の波長が含まれる場合はフィルター等を用いて除くのが好ましい。

【0037】本工程は、溶媒の存在下に行なわれ、使用される溶媒としては反応を阻害しないものであれば特に限定はなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、メタノール、エタノール、i-プロパノール等のアルコール類、エーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン等の低級脂肪族炭化水素類又はこれらの混合溶媒が用いられ、好ましくは285 nm以下の光が透過するのを防ぐため、溶媒でありながらフィルターの役目を果たす、芳香族炭化水素類(特にベンゼン、トルエン、クロルベンゼン)又はそれらの混合溶媒が用いられる。

【0038】なお、285 nm以下の光が透過するのを防ぐフィルターとしては特に限定はないが、例えば、バイレックス製ガラス、特定波長をカットするガラスフィルター、樹脂フィルター及び蛍光染料等を挙げることが

できる。また、これらのフィルターを用いる場合には、溶媒は、原料を溶解するものであれば、必ずしも前記の様にベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等を使用する必要はない。

【0039】反応温度は特に限定はなく、好適には-20℃乃至80℃で行なわれ、更に好適には、10℃乃至40℃で行なわれる。

【0040】反応時間は、主に反応温度、原料化合物、照射される光及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常1時間乃至4日間であり、好適には2時間乃至2日間である。

【0041】A-2工程はクロロ化合物(AII)からアゾール化合物(AIV)(一般式(I)の化合物)を製造する工程である。

【0042】反応は、溶媒中、一般式(II)の化合物に対して1当量以上のアゾール類(一般式(III)の化合物)を1当量以上の塩基の存在下に反応させるか、又はアゾール類の塩基塩を反応させ、本発明化合物を製造する方法である。

【0043】使用される溶媒としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はないが、好適には、ヘキサン、ヘプタン、リグロイン、石油エーテルのような脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；メチレンクロリド、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、イソアミルアルコール、ジエチレングリコール、グリセリン、オクタノール、シクロヘキサノール、メチルセルソルブ、のようなアルコール類；ニトロエタン、ニトロベンゼンのようなニトロ化合物類；アセトニトリル、イソブチロニトリルのようなニトリル類；ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホロトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンのようなアミド類；ジメチルスルホキシド、スルホランのようなスルホキシド

類であり、更に好適には、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホロトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンのようなアミド類である。

【0044】使用される塩基としては、通常の反応において塩基として使用されるものであれば特に限定はないが、好適には炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムのようなアルカリ金属炭酸水素塩；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウムのようなアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ポタシウム-t-ブトキシドのようなアルカリ金属アルコキシド類、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルモルホリン、ピリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABC0)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)のような有機塩基類又はブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミドのような有機金属塩基類であり、更に好適には、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩である。

【0045】尚、反応を効果的に行わせるために、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリドのような第4級アンモニウム塩類、ヨウ化ナトリウム、臭化ナトリウム、臭化リチウムのようなハロゲン化アルカリ土類金属、ジベンゾ-18-クラウン-6-のようなクラウンエーテル類等を添加することもできる。

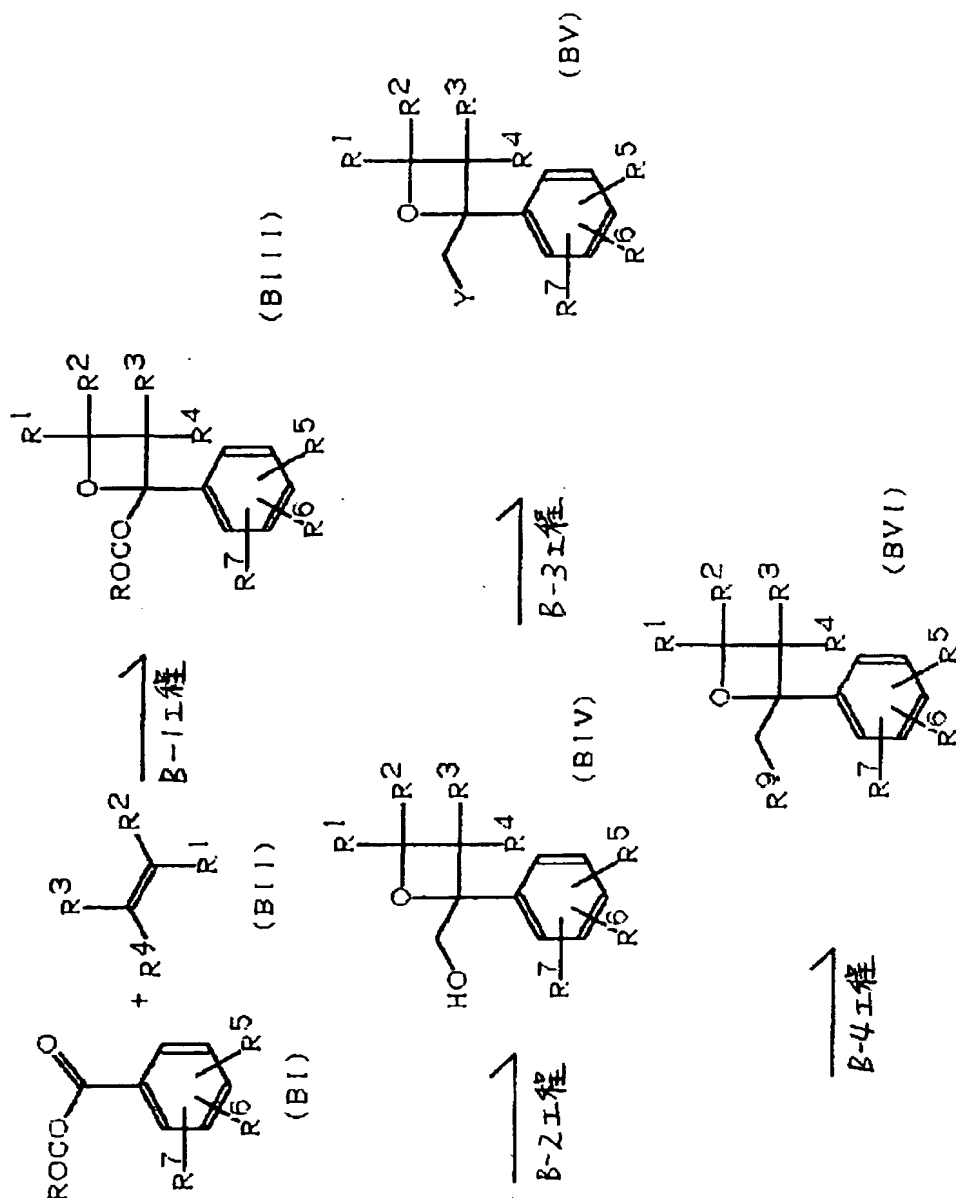
【0046】反応温度は-78℃乃至200℃で行なわれるが、好適には、-20℃乃至150℃である。

【0047】反応時間は、主に反応温度、原料化合物又は使用される溶媒の種類によって異なるが、通常1時間乃至24時間であり、好適には2乃至10時間である。

【0048】(B法)

【0049】

【化11】



【0050】B-1工程は、カルボニル化合物 (BI) とオレフィン化合物 (VI) とを光反応に付し、オキセタン化合物 (BII) を立体選択的に製造する工程である。

【0051】この工程は、T. Oppenlaender and P. Schenholzer, Helvetica Chimica Acta, Vol. 72, 1972 (1989) に記載の方法に準じて行なうことができる。

【0052】Rとしては、好適には、例えば、イソプロピル基、s-ブチル基、s-ヘキシル基のような1位で分枝しているアルキル基、ベンズヒドリル基のような前記「アリール基」が2又は3個置換したメチル基、又は (-)-メンチル基、(+)-メンチル基、8-フェニルメンチル基、(-)-2-フェニルシクロヘキシル基、(+)-2-フェニルシクロヘキシル基、2-ヒドロキシシクロヘキシル基、2-アセトキシシクロヘキシル基、2-メトキシエトキシシクロヘキシル基、2-

(t-ブチルジメチルシリルオキシ) シクロヘキシル基、2-ベンジルシクロヘキシル基のような前記「シクロヘキシル基」の2位にアルキル基、フェニル基、アラルキル基、水酸基若しくは水酸基の保護基で保護された水酸基を置換基として持つシクロヘキシル基であり、更に好適には、2位にアルキル基、フェニル基、アラルキル基、水酸基又は水酸基の保護基で保護された水酸基を置換基として持つシクロヘキシル基である。

【0053】照射する最適光の波長は、原料であるカルボニル化合物とオレフィン化合物によって異なるが、おおむね280-600nmの光が含まれるものならば光源に限定はないが、好適には300-400nmであり、更に好適には350nm前後である。280nm以下の波長が含まれる場合はフィルター等を用いて除くのが好ましい。

【0054】本工程は、溶媒の存在下に行なわれ、使用

される溶媒としては反応を阻害しないものであれば特に限定はなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、メタノール、エタノール、i-プロパノール等のアルコール類、エーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン等の低級脂肪族炭化水素類又はこれらの混合溶媒が用いられ、好ましくは285nm以下の光が透過するのを防ぐため、溶媒でありながらフィルターの役目を果たす、芳香族炭化水素類（特にベンゼン、トルエン、クロルベンゼン）又はそれらの混合溶媒が用いられる。

【0055】なお、285nm以下の光が透過するのを防ぐフィルターとしては特に限定はないが、例えば、バイレックス製ガラス、特定波長をカットするガラスフィルター、樹脂フィルター及び蛍光染料等を挙げることができる。また、これらのフィルターを用いる場合には、溶媒は、原料を溶解するものであれば、必ずしも前記の様にベンゼン、トルエン、クロルベンゼン等を使用する必要はない。

【0056】反応温度は特に限定はなく、好適には-20℃乃至80℃で行なわれ、更に好適には、10℃乃至40℃で行なわれる。

【0057】反応時間は、主に反応温度、原料化合物、照射される光及び使用される溶媒の種類によって異なるが、通常1時間乃至4日間であり、好適には2時間乃至2日間である。

【0058】B-2工程は、(B I I I)のエステル基を還元し、アルコール化合物(B I V)を製造する工程である。

【0059】この工程は、一般的なエステル還元法、例えば新実験化学講座（日本化学会編）第15巻酸化と還元[I I]に記載の方法を用いて、行なうことができる。還元剤としては、好適には、例えばリチウムアルミニウムハイドライド、ソジウムボロハイドライドーリチウムクロライド、リチウムボロハイドライドのような水素化ホウ素化合物である。

【0060】使用される溶媒としては、反応を阻害しなければ特に限定はないが、好適にはテトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類である。

【0061】反応時間は、用いられる試薬、温度等により変わるが、通常30分乃至5時間であり、好適には1時間乃至3時間である。

【0062】B-3工程は、アルコール化合物(B I V)の保護されていない酸基を求核性脱離基Yに変換し、化合物(B V)を製造する工程である。

【0063】例えば、Yがハロゲン原子の場合には、通常ハロゲン化試薬とされているものを使用して実施されるが、好適には、チオニルクロリド、チオニルプロミ

ド、チオニルアイオダイドのようなチオニルハライド類、スルホニルクロリド、スルホニルプロミドのようなスルホニルハライド類、三塩化燐、三臭化燐のような三ハロゲン化燐類、五塩化燐、五臭化燐、五沃化燐のような五ハロゲン化燐類又はオキシ塩化燐、オキシ臭化燐のようなオキシハロゲン化燐類を使用して行なわれ、好適には、オキシハロゲン化燐類又はチオニルハライド類が使用される。

【0064】又、Yがスルホニル基の場合には、例えば、不活性溶剤中、塩基存在下又は日存在下、化合物(I I I)と一般式 $R' SO_2 - O - SO_2 R'$ を有する化合物（式中、 R' はメチル、エチルのような低級アルキル基；トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチルのようなハロゲン低級アルキル基；ベンゼン、p-トルエンのようなアリール基を示す。）又は式 $R' SO_2 - Z$ を有する化合物（式中、 R^3 は、前記と同意義を示し、Zは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のようなハロゲン原子を示す。）を反応させることにより達成される。

【0065】使用される溶媒としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば、特に限定はないが、好適には、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類；メチレンクロリド、クロロホルムのようなハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸プロピルのようなエステル類；エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシタンのようなエーテル類又はジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホロトリアミドのようなアミド類であり、更に好適には、トルエンのような芳香族炭化水素類又はメチレンクロリドのようなハロゲン化炭化水素類である。

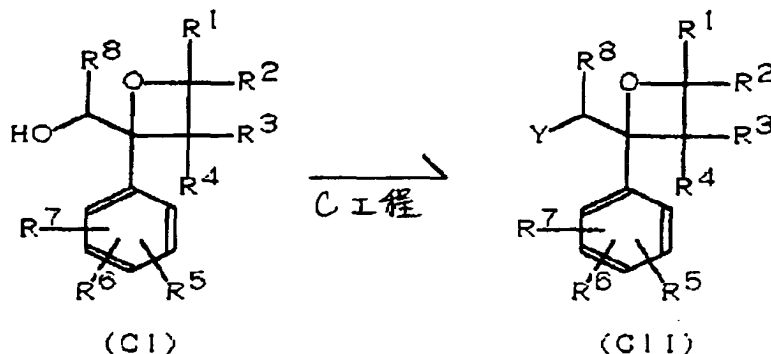
【0066】使用される塩基としては、通常反応において塩基として使用されるものであれば特に限定はないが、好適には、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムのようなアルカリ金属水素化物等の無機塩基類；トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルモルホリン、ピリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)のような有機塩基類又はブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミドのような有機金属塩基類であり、更に好適にはピリジン、トリエチルアミンのような有機塩基類である。

【0067】反応温度は、ハロゲン化は室温乃至150℃で行なわれるが、好適には80℃乃至120℃である。スルホン化は-20℃乃至50℃で行なわれるが、好適には、-15℃乃至室温である。

【0068】反応時間は、主に反応温度、原料化合物又は使用される溶媒の種類によって異なるが、通常5分間

乃至10時間であり、好適には10分間乃至3時間である。

【0069】B-4工程は、化合物(BV)の求核性脱離基Yをアゾール類で置換することにより、本発明化合物(BVI)(一般式(I)において R^8 が水素原子の化合物)を製造する工程である。



【0073】C工程は、アルコール化合物(CI)から化合物(CII)(一般式(II)の化合物)を製造する工程であり、B-3工程に準じて行うことができる。

【0074】以上の方法において、ラセミ体として合成した化合物は、ラセミ体に周知の分割試薬、例えば、カンファースルホン酸のような光学活性な酸を加えて結晶性の塩を形成させ、光学分割を行なうことにより、一方の光学活性体のみを取り出すことができる。

【0075】以下に実施例をあげて本発明を更に具体的に説明する。

【0076】文中『*』印は、ラセミ体を示す。即ち、 $(2R^*, 3S^*)$ という表示は、 $(2R, 3S)$ と $(2S, 3R)$ の異性体の1:1の混合物を意味し、これは $(2S^*, 3R^*)$ と同意義である。一方、 $(2R^*, 3R^*)$ という表示は、 $(2R, 3R)$ と $(2S, 3S)$ の異性体の1:1の混合物を意味し、これは、 $(2S^*, 3S^*)$ と同意義である。

【0077】なお、本発明において化合物の構造式を示す場合に用いる立体表示は、相対的な立体配置を示すものであり、そのラセミ体をも包含している。

【0078】

【効果】本発明化合物は農業用殺菌剤として用いられ、宿主植物に被害を与えることなく、植物の病気に対して治療的且つ予防的効果を示す。

【0079】即ち、散布剤又は水面施用剤として使用することにより、稲作での重要病害である稲紋枯病を特に強力に防除することができる。

【0080】又、土壌処理或いは種子処理剤として使用することにより、リゾクトニア菌に起因するビート、棉、ウリ類等各種作物の苗立枯病に特に有効である他、ナス、ウリ類等の白絹病、ジャガイモ黒あざ病などの土壌伝染性病害を有効に防除することができる。

【0081】一方、実用薬量では稲、トマト、ジャガイ

【0070】この工程は、A-2工程に準じて行うことができる。

【0071】(C法)

【0072】

【化12】

モ、棉、ナス、キュウリ、インゲン等の作物は葉害を受けることはない。

【0082】更に、果樹園、非農耕地、山林等においても殺菌剤として有効に使用することができる。

【0083】本発明の化合物は、担体及び必要に応じて他の補助剤と混合して、農業用殺菌剤として通常用いられる製剤形態、例えば、粉剤、粗粉剤、微粒剤、粒剤、水和剤、フロアブル剤、乳剤、水溶液剤、水溶剤、油懸濁剤等に調製されて使用される。もちろん、精製の任意の段階で精製を中止し、粗製物を有効成分とすることもできる。

【0084】ここでいう担体とは、処理すべき部位へ有効成分化合物の到達性を助け、又、有効成分化合物の貯蔵、輸送或いは取り扱いを容易にするために、農業用殺菌剤中に混合される合成又は天然の無機若しくは有機物質を意味する。

【0085】適当な固体担体としては、カオリナイト群、モンモリロナイト群又はアタパルジャイト群等で代表されるクレイ類、タルク、雲母、葉ロウ石、軽石、パーミュキライト、石こう、炭酸カルシウム、ドロマイト、珪藻土、マグネシウム石灰、燐灰石、ゼオライト、無水珪酸、合成珪酸カルシウム等の無機物質、大豆粉、タバコ粉、クルミ粉、小麦粉、木粉、澱粉、結晶セルロース等の植物性有機物質、クマロン樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアルキレングリコール、ケトン樹脂、エステルガム、コーパルガム、ダンマルガム等の合成又は天然の高分子化合物、カルナバロウ、蜜ロウ等のワックス類、或いは尿素等が挙げられる。

【0086】適当な液体担体としては、ケロシン、鉱油、スピンドル油、ホワイトオイル等のパラフィン系若しくはナフテン系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メチルナフタリン等の

芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロルエチレン、モノクロルベンゼン、オークロトルエン等の塩素化炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフランのようなエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、イソホロン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸アミル、エチレングリコールアセテート、ジエチレングリコールアセテート、マレイン酸ジブチル、コハク酸ジエチル等のエステル類、メタノール、*n*-ヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル等のエーテルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒或いは水等が挙げられる。

【0087】乳化、分散、湿潤、拡張、結合、崩壊性調節、有効成分安定化、流動性改良、防錆等の目的で使用する界面活性剤は、非イオン性、陰イオン性、陽イオン性及び両性イオン性のいずれのものをも使用しうるが、通常は非イオン性及び/又は陰イオン性のものが使用される。

【0088】適当な非イオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールにエチレンオキシドを重合付加させたもの、イソオクチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノールにエチレンオキシドを重合付加させたもの、ブチルナフトール、オクチルナフトール等のアルキルナフトールにエチレンオキシドを重合付加させたもの、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸にエチレンオキシドを重合付加させたもの、ステアリン酸、ジラウリル酸等のモノ若しくはジアルキル酸にエチレンオキシドを重合付加させたもの、ドデシルアミン、ステアリン酸アミド等のアミンにエチレンオキシドを重合付加させたもの、ソルビタン等の多価アルコールの高級脂肪酸エステル及びそれにエチレンオキシドを重合付加させたもの、エチレンオキシドとプロピレンオキシドを重合付加させたもの等が挙げられる。適当な陰イオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリン硫酸ナトリウム、オレイルアルコール硫酸エステルアミン塩等のアルキル硫酸エステル塩、スルホコハク酸ジオクチルエステルナトリウム、2-エチルヘキセンスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、メチレンビスナフタレンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアリールスルホン酸塩等が挙げられる。

【0089】更に、本発明の農業用殺菌剤には製剤の性状を改善し、生物効果を高める目的で、カゼイン、ゼラ

チン、アルブミン、ニカワ、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール等の高分子化合物や他の補助剤を併用することもできる。

【0090】上記の担体及び種々の補助剤は製剤の剤型、適用場面等を考慮して、目的に応じてそれぞれ単独に或いは組合せて適宜使用される。

【0091】粉剤は、例えば、有効成分化合物を通常0.1乃至25重量部含有し、残部は固体担体である。

【0092】水和剤は、例えば、有効成分化合物を通常1乃至80重量部含有し、残部は固体担体、分散湿潤剤であって、必要に応じて保護コロイド剤、チキソトロピー剤、消泡剤等が加えられる。

【0093】粒剤は、例えば、有効成分化合物を通常1乃至35重量部含有し、残部は大部分が固体担体である。

【0094】使用する場合において、他の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料、土壤改良剤等と混合し、適用範囲を拡大し、省力化を図ることもできる。

【0095】その処理量は、気象条件、製剤形態、処理時期、処理方法、場所、対象病害、対象作物等により異なるが、通常、有効成分として、1アール当たり0.1g乃至100gであり、好ましくは、5g乃至40gであり、乳剤、水和剤、懸濁剤等は、通常、その所定量を1アール当たり1リットル乃至10リットルの水（所望により、界面活性剤、ポリオキシエチレン樹脂酸、リグニンスルホン酸塩、アビエチン酸塩、ジナフチルメタンジスルホン酸塩、パラフィンのような展着剤を添加できる。）で希釈して処理し、粒剤等は、通常なんら希釈することなく処理する。

【0096】

【試験例】以下に試験例を挙げて本発明の化合物の効果を具体的に示す。

【0097】試験例1

稲紋枯病防除試験（治療効果）

4-5葉期の稲苗（品質：日本晴）の地際に、予め稲紋枯病菌（*Rhizoctonia solani*）を培養したエンバク粒を4-5粒置いて接種した。菌接種後、稲苗を温度25-27℃、相対湿度100%の室内に24時間置いた後、試験化合物の10ppm液を3ポット当たり30mlの割合で散布した。続いて、稲苗を同室内に5日間置いて発病させ、葉鞘に形成された病斑の高さを基にして防除効力を調査した。結果を表3に示す。

【0098】尚、防除効力（以下の試験例において同様）は、試験植物の発病程度を肉眼観察し、下記の基準で表示した。

【0099】5：発病が全く認められない。

4：発病程度が無処理区（試験化合物を供試していない場合、以下同じ）の10%以下。

3：発病程度が無処理区の10%以上30%以下。

2 : 発病程度が無処理区の30%以上50%以下。

1 : 発病程度が無処理区の50%以上70%以下。

0 : 発病程度が無処理区の70%以上で、無処理区と差が認められない。

【0100】また、試験に供した化合物の番号は、後記の実施例の番号である。

【0101】大麦うどんこ病防除試験（治療効果）

1葉期の大麦苗（品種：赤神力）に、大麦うどんこ病菌（*Erysiphe graminis* f.sp.hordei）の分生孢子をふりかけて接種した。菌接種後、大麦苗を温度15～20℃のガラス温室内に24時間置いた後、試験化合物の3ppm液を3ポット当たり30mlの割合で散布した。続いて、大麦苗をガラス温室内に10日間置いて発病させ、第1葉に形成された病斑の面積を基にして防除効力を調査した。結果を表3に示す。

【0102】試験例3

リンゴ黒星病防除試験（予防効果）

3～4葉期のリンゴ実生苗に、試験化合物の300ppm液を3ポット当たり30mlの割合で散布した。薬液散布24時間後にリンゴ黒星病菌（*Venturia inaequalis*）の分生孢子懸濁液を噴霧接種した。菌接種後、リンゴ苗を温度20～22℃、相対湿度100%の室内に3日間置き、次いで、20～22℃のガラス室内に10日間置いて発病させ、第3～4葉に形成された病斑の面積を基にして防除効力を調査した。結果を表3に示す。

【0103】試験例4

稲いもち病防除試験（治療効果）

4～5葉期の稲苗（品質：幸風）に、稲いもち病菌（*Pyricularia oryzae*）の分生孢子懸濁液を噴霧接種した。菌接種後、稲苗を温度20～22℃、相対湿度100%の室内に24時間置いた後、試験化合物の10ppm液を3ポット当たり30mlの割合で散布した。

【0104】続いて、稲苗を同室内に6日間置いて発病させ、上位2葉に形成された病斑数を基にして防除効力を調査した。結果を表3に示す。

【0105】

【表3】

実施例番号	1	3 a	4
試験例1	3	3	5
試験例2	—	4	3
試験例3	—	5	5
試験例4	—	—	4

なお、表3において、「—」印は、未試験を示す。

【0106】

【実施例】以下に実施例を示して本発明を具体的に示すが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0107】実施例1

(2R^{*}, 3S^{*}, 4R^{*})-2-(4-クロロフェニル)-3,4-ジメチル-2-[(1-ピラゾリル)メチル]オキシタン

(2R^{*}, 3S^{*}, 4R^{*})-2-(4-クロロフェニル)-3,4-ジメチル-2-メタンスルフォニルオキシメチルオキシタン(500mg, 1.64mmol)、ピラゾール(238.3mg, 3.50mmol)およびヨウ化ナトリウム(212mg, 1.41mmol)の1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(30ml)けんだく液に0℃で60%水素化ナトリウム(177mg, 4.43mmol)を加えた。反応混合液を室温で30分間、90℃で7時間攪拌した。温度を室温まで下げた後ここへ飽和チオ硫酸ナトリウム水を加え、酢酸エチルーヘキサン(2:1 v/v)で抽出した。抽出層を水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、得られた残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的化合物(271mg, 0.979mmol)を得た。

【0108】収率60%，融点64℃

NMR スペクトル (CDCl₃) δ ppm: 0.61 (d, 3H, J=7.5Hz), 1.07 (d, 3H, J=6.5Hz), 3.14 (dq, 1H, J=7.5Hz, J=7.5Hz), 4.23 (d, 1H, J=14.6Hz), 4.30 (dq, 1H, J=7.5Hz, J=6.5Hz), 4.58 (d, 1H, J=14.6Hz), 6.21 (dd, 1H, J=1.8Hz, J=2.5Hz), 7.23 (d, 2H, J=8.7Hz), 7.34 (d, 2H, J=8.7Hz), 7.47 (d, 1H, J=1.8Hz), 7.52 (d, 1H, J=2.5Hz).

マスマスペクトル(m/z): 276(M⁺), 217, 195, 139, 129, 111.

実施例2

(2R^{*}, 3S^{*}, 4R^{*})-2-[(4-クロロピラゾール-1-イル)メチル]-3,4-ジメチルオキシタン

(2R^{*}, 3S^{*}, 4R^{*})-2-(4-クロロフェニル)-3,4-ジメチル-2-メタンスルフォニルオキシメチルオキシタン(500mg, 1.64mmol)、4-クロロピラゾール(252mg, 2.46mmol)およびヨウ化ナトリウム(212mg, 1.41mmol)の1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(30ml)けんだく液に0℃で60%水素化ナトリウム(177mg, 4.43mmol)を加えた。反応混合液を室温で30分間、90℃で3.5時間攪拌した。温度を室温まで下げた後ここへ飽和チオ硫酸ナトリウム水を加え、酢酸エチルーヘキサン(1:1 v/v)で抽出した。抽出層を水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、得られた残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し目的化合物(328mg, 1.05mmol)を得た。

【0109】収率64%，融点54℃

NMR スペクトル (CDCl₃) δ ppm: 0.63 (d, 3H, J=7.5Hz), 1.12 (d, 3H, J=7.3Hz), 3.10 (dq, 1H, J=7.5Hz, J=7.5Hz), 4.19 (d, 1H, J=14.6Hz), 4.21 (dq, 1H, J=7.5Hz, J=7.3Hz), 4.54 (d, 1H, J=14.6Hz), 7.25 (d, 2H, J=8.9Hz), 7.30 (d, 2H, J=8.9Hz), 7.39 (s, 1H), 7.57 (s, 1H).

マスマスペクトル(m/z): 310(M⁺), 251, 197, 164, 149, 140, 129, 111, 104, 89, 75, 63, 56, 52.

実施例3

(2R^{*}, 3S^{*}, 4R^{*})-2-(4-クロロフェニル)-3,4-ジメチル-2-[(1,2,3-トリアゾール-1-イル)メチル]オキシタン

(a) および(2R^{*}, 3S^{*}, 4R^{*})-2-(4-クロロフェニル)-3,4-ジメチル-2[(1,2,3-トリアゾール-2-イル)メチル]オ

キセタン(b)

(2R^{*}, 3S^{*}, 4R^{*})-2-(4-クロロフェニル)-3,4-ジメチル-2-メタンсульフォニルオキシメチルオキシタン(500mg, 1.64mmol)、1,2,3-トリアゾール(0.2ml, 3.45mmol)およびヨウ化ナトリウム(212mg, 1.41mol)の1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(30ml)けんだく液に0℃で60%-水素化ナトリウム(177mg, 4.43mmol)を加えた。反応混合液を室温で30分間、90℃で6.5時間攪拌した。温度を室温まで下げた後ここへ飽和チオ硫酸ナトリウム水を加え、酢酸エチル-ヘキサン(1:1 v/v)で抽出した。抽出層を水洗した後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、得られた残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製しa(高極性146mg, 0.53mmol)およびb(低極性226mg, 0.81mmol)を得た。

【0110】(a) 高極性化合物：収率32%，融点91~91.5℃

NMR スペクトル (CDCl₃) δ ppm: 0.64(d, 3H, J=7.4Hz), 1.12(d, 3H, J=6.5Hz), 3.04(dq, 1H, J=7.4Hz, J=7.4Hz), 4.38(dq, 1H, J=7.4Hz, J=6.5Hz), 4.49(d, 1H, J=12.0Hz), 4.94(d, 1H, J=12.0Hz), 7.27(d, 2H, J=6.8Hz), 7.31(d, 2H, J=6.8Hz), 7.65(brs, 1H), 7.77(brs, 1H). マススペクトル(m/z): 277(M⁺), 265, 239, 195, 164, 149, 141, 125, 111, 104, 75, 56, 41.

(b) 低極性化合物：収率49%，融点94℃

NMR スペクトル (CDCl₃) δ ppm: 0.71(d, 3H, J=7.5Hz), 1.13(d, 3H, J=6.5Hz), 3.29(dq, 1H, J=7.5Hz, J=7.5Hz), 4.47(dq, 1H, J=7.5Hz, J=6.5Hz), 4.76(d, 1H, J=14.2Hz), 4.90(d, 1H, J=14.2Hz), 7.2(d, 2H, J=8.7Hz), 7.31(d, 2H, J=8.7Hz), 7.60(s, 2H).

マススペクトル(m/z): 278(M+1)⁺, 256, 222, 195, 164, 149, 141, 129, 111.

実施例4

(2R^{*}, 3S^{*}, 4R^{*})-2-(4-クロロフェニル)-3,4-ジメチル-2-(1-イミダゾリル)メチルオキシタン

(2R^{*}, 3S^{*}, 4R)-2-(4-クロロフェニル)-3,4-ジメチル-2-メタンсульフォニルオキシメチルオキシタン(500mg, 1.64mmol)、イミダゾール(238.2mg, 3.50mmol)及びヨウ化ナトリウム(212mg, 1.41mol)の1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(30ml)懸濁液に0℃で60%-水素化ナトリウム(177mg, 4.43mmol)を加えた。反応混合液を室温で30分間、90℃で3時間攪はんした。温度を室温まで下げた後、ここへ飽和チオ硫酸ナトリウム水を加え、酢酸エチル-ヘキサン(2:1 v/v)で抽出した。抽出層を水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、得られた残さをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し目的物(217mg, 0.784mmol)を得た。

【0111】収率48%。 融点76-77℃
NMRスペクトル (CDCl₃) δ ppm: 0.72(d, 3H, J=7.4Hz), 1.18(d, 3H, J=6.4Hz), 2.98(dd, 1H, J=7.4, 7.4Hz), 4.22(d, 1H, J=14.5Hz), 4.47(d, 1H, J=14.5Hz), 4.66(dq, 1H, J=7.4, 6.4Hz), 6.99(brs, 1H), 7.01(brs, 1H), 7.23(d, 2H, J=8.7Hz), 7.34(d, 2H, J=8.7Hz), 7.70(brs, 1H).
MS (m/z): 276(M⁺), 217, 149, 139, 129, 111, 105, 97, 82, 69, 57, 41.

フロントページの続き

(72)発明者 太田 晃

滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会社
社内